

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08047621 A**

(43) Date of publication of application: **20.02.96**

(51) Int. Cl.

B01D 53/94
C01B 3/58
C01B 31/20
H01M 8/06

(21) Application number: **06204325**

(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**

(22) Date of filing: **05.08.94**

(72) Inventor: **AOYAMA SATOSHI**

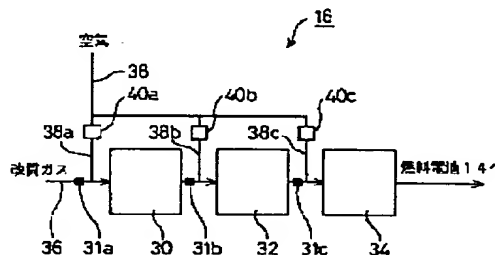
(54) **DEVICE FOR REMOVING CARBON MONOXIDE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the efficiency of oxidation reaction of carbon monoxide by a catalyst to improve the carbon monoxide removal efficiency.

CONSTITUTION: A carbon monoxide removing device 16 is provided with three oxidation reactors, a 1st to a 3rd ones in a reformed gas pipe line 36 in series. While reformed gas is passed through each oxidation reactor together with oxygen, CO is oxidized and removed by a catalyst in each oxidation reactor. The oxidation reactors are each fed with air by the quantity (L/3) one-third of the total amount L of introduced air determined by the detected CO concentration of a CO concentration sensor at the upstream side of a 1st oxidation reactor 30. Further, for the 2nd and the 3rd oxidation reactors, the air quantity is increased and decreased to correct it by the detected CO concentration of a CO concentration sensor at the upstream side thereof. In this way, a catalyst in each oxidation reactor is simultaneously made under a state in which reformed gas contg. CO and air (oxygen) of a flow rate corresponding to the CO concentration coexist, and CO oxidation reaction proceeds in each oxidation reactor almost at the same time.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 4 7 6 2 1

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/94

C 0 1 B 3/58

31/20

A

H 0 1 M 8/06

G

B 0 1 D 53/36

1 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-204325

(22) 出願日 平成6年(1994)8月5日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 青山 智

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

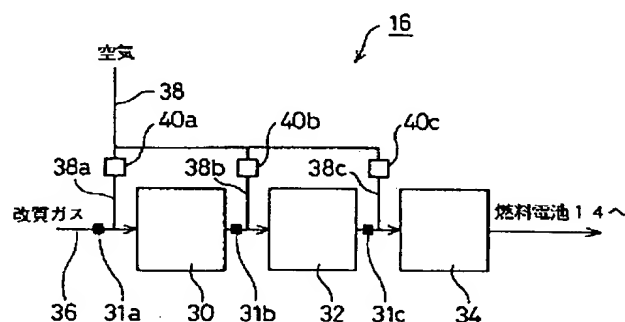
(74) 代理人 弁理士 下出 隆史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素の除去装置

(57) 【要約】

【目的】 触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させる。

【構成】 CO除去装置 16 は、第1～第3の三つの酸化反応器を改質ガス管路 36 に直列に備える。各酸化反応器を改質ガスが酸素と共に通過する間に、各酸化反応器中の触媒により CO を酸化除去する。それぞれの酸化反応器には、第1酸化反応器 30 上流の CO 濃度センサの CO 検出濃度により決定された導入空気総量 L を三分割した量 ($L/3$) の空気が各分岐管から導入される。更に、第2、第3の酸化反応器にあっては、その上流の CO 濃度センサの CO 検出濃度により空気量が増減補正される。よって、各酸化反応器における触媒は、CO を含有する改質ガスと CO 濃度に応じた流量の空気 (酸素) とが混在した状態に同時におかれることになり、各酸化反応器でほぼ同時に CO の酸化反応が進行する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素を含有するガスから該一酸化炭素を酸化除去する除去装置であって、酸素存在下で一酸化炭素の酸化反応に関与する触媒を収納した触媒収納体を、該触媒の収納部を前記ガスが通過するようにガス通過管路に設け、前記ガスの流れに沿った複数の箇所から、前記触媒収納体の前記触媒の収納部に酸素を導入する酸素導入手段を備えることを特徴とする一酸化炭素の除去装置。

【請求項2】 一酸化炭素を含有するガスから該一酸化炭素を酸化除去する除去装置であって、酸素存在下で一酸化炭素の酸化反応に関与する触媒を収納した触媒収納体を、該触媒の収納部を前記ガスが通過するようにガス通過管路に設け、前記触媒収納体の上流側で前記ガス通過管路に酸素を導入する酸素導入手段を備え、前記触媒収納体は、前記ガスの流れの下流側に対する上流側の単位体積当たりの触媒量が少なくなるように前記触媒を収納していることを特徴とする一酸化炭素の除去装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化炭素を含有するガスから該一酸化炭素を酸化除去する除去装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年になって、環境保全の観点からガソリンや軽油の燃焼エネルギーを用いたエンジンの代替えが求められており、車両等の駆動エネルギーを燃料電池から得ることが実用化されている。この燃料電池では、燃料ガスとして水素リッチガスと酸素リッチガスを必要とする。そして、メタノール等の炭化水素化合物を水蒸気改質して生成されたいわゆる改質ガスが一般的に水素リッチガスとして用いられ、酸素リッチガスとしては入手の容易な空気が一般的に用いられている。

【0003】 炭化水素化合物、例えばメタノールの水蒸気改質反応では、その反応の過程で中間生成物として一酸化炭素が生成されることがよく知られている。この一酸化炭素は燃料電池における電極の触媒を被毒して電池性能の低下をもたらすので、一酸化炭素を燃料電池に水素ガスと共に導入しないよう種々の技術が提案されている。

【0004】 まず、一酸化炭素の生成源である水蒸気改質器では、改質反応の反応温度や水蒸気比を制御して、生成する一酸化炭素量を低減することが通常行なわれている。また、水素リッチガス（改質ガス）の供給系においては、特開平5-201702に提案されているように、改質ガス中の一酸化炭素をルテニウム、ロジウム等の特定の触媒で酸化して二酸化炭素とし、改質ガスから一酸化炭素を除去することが行なわれている。

【0005】 この場合、触媒は細長の鋼管容器（反応容器）に収納されており、この反応容器にその長手方向に沿って、改質ガスを空気と共に導入するよう構成されている。そして、この改質ガスが反応容器を通過する間に、改質ガス中の一酸化炭素が触媒により酸化除去されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記した従来の一酸化炭素の除去装置では、次のような問題点が未解決のまま残されている。

【0007】 反応容器のガス入り口側では、改質ガスと空気とが混合して流入するため、空気中の酸素と改質ガス中の一酸化炭素との触媒による酸化反応が急激に進行する。この際、改質ガスの水素は、その一部が触媒により空気中の酸素と反応（酸化反応）して消費され、水が生成される。その一方、反応容器のガス出口側では、入り口側での酸化反応により酸素が消費されて酸素不足が起きると共に、酸化対象である一酸化炭素も減少する。このため、ガス出口側ほど一酸化炭素の酸化反応は進行しない。もっとも、触媒による反応の性質から、酸素不足の事態の方が一酸化炭素の減少の事態より酸化反応の進行の妨げへの影響が大きい。

【0008】 ところで、触媒による一酸化炭素の酸化反応は発熱反応であり酸化反応の進行に伴い発熱量も増加するので、発熱量は反応容器のガス入り口側ほど多くガス出口側では少ない。このため、反応容器内の温度は反応容器の長手方向、換言すれば改質ガスの流れ方向に沿って一律ではなくなり、これに応じて反応容器内の触媒の温度もばらつくことになる。よって、反応に関与する触媒を反応容器の長手方向（ガスの流れ方向）に亘って適切な温度下に置くことができなくなり、酸化反応の効率低下を来して一酸化炭素を効率よく除去できない虞があった。具体的な触媒を例に採り説明すると、白金触媒（Pt触媒）を用いた場合には、その一酸化炭素酸化最適温度は120～140℃であるが、反応容器のガス入り口側でこの範囲の温度を大きく越え、出口側では下回ってしまう。

【0009】 もっとも、加熱機器や冷却機器を用いて反応容器内温度が反応容器の長手方向に沿って一律になるよう温度制御する構成を採ることもできるが、次のような理由から実益がない。つまり、反応容器のガス出口側を加熱制御しても、ガス入り口側では依然として活発に酸素が消費されるので、ガス出口側での酸素不足と一酸化炭素の減少の事態が解消されるわけではない。よって、ガス出口側における一酸化炭素の酸化反応は、温度制御の有無に拘らず活発には進行せず、酸化反応の効率向上を図ることはできない。また、ガス出口側の加熱に加えてガス入り口側の冷却を行なう場合には、ガス入り口側での触媒による反応をある程度抑制してガス出口側での酸素不足等の事態をやや改善できる。しかし、加熱

と冷却とを同時制御するため、温度調整に用いるエネルギー損失が大きくなり実用的ではない。

【0010】また、ガス出口側にも酸素が行き届くように多量の酸素を供給する構成を採ることもできるが、次のような理由からやはり実益がない。つまり、酸素供給量が過多になれば、触媒を介した酸素との反応がより進行するため、改質ガス中の水素消費量と水の生成量も増大する。よって、改質ガス中の水素量の減少を招くことになり好ましくない。

【0011】本発明は、上記問題点を解決するためになされ、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させることを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために請求項1記載の一酸化炭素の除去装置で採用した手段は、一酸化炭素を含有するガスから該一酸化炭素を酸化除去する除去装置であって、酸素存在下で一酸化炭素の酸化反応に関与する触媒を収納した触媒収納体を、該触媒の収納部を前記ガスが通過するようにガス通過管路に設け、前記ガスの流れに沿った複数の箇所から、前記触媒収納体の前記触媒の収納部に酸素を導入する酸素導入手段を備えることをその要旨とする。

【0013】また、請求項2記載の一酸化炭素の除去装置で採用した手段は、一酸化炭素を含有するガスから該一酸化炭素を酸化除去する除去装置であって、酸素存在下で一酸化炭素の酸化反応に関与する触媒を収納した触媒収納体を、該触媒の収納部を前記ガスが通過するようにガス通過管路に設け、前記触媒収納体の上流側で前記ガス通過管路に酸素を導入する酸素導入手段を備え、前記触媒収納体は、前記ガスの流れの下流側に対する上流側の単位体積当たりの触媒量が少なくなるように前記触媒を収納していることをその要旨とする。

【0014】

【作用】上記構成を有する請求項1記載の一酸化炭素の除去装置では、酸素導入手段によりガスの流れに沿った複数の箇所から触媒収納体の触媒の収納部に酸素が導入される。よって、酸素導入箇所のそれぞれの箇所においては、一酸化炭素と酸素との混在が同時に発現すると共に、酸素不足の事態を起こさない。このため、酸素導入箇所のそれぞれの箇所において、触媒により一酸化炭素の酸化反応がほぼ同時に進行する。よって、酸化反応の進行に伴う発熱量もガスの流れに沿った複数の箇所ではほぼ同時に増加するので、収納された触媒のガスの流れ方向に亘る温度分布のばらつきを抑制し、触媒をガスの流れ方向に亘って適切な温度下に置くことが可能となる。

【0015】また、請求項2記載の一酸化炭素の除去装置では、酸素導入手段により触媒収納体の上流側でガス通過管路に酸素を導入して、触媒収納体の触媒をガスの流れの上流側で一酸化炭素と酸素との混在状態におく。しかし、触媒収納体の収納する単位体積当たりの触媒量

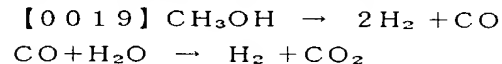
は、ガスの流れの上流側で少ないので、触媒による一酸化炭素の酸化反応の急激な進行は上流側では抑制される。これにより、上流側では、酸化反応に伴う発熱と酸素の消費を抑制する。そして、上流側では酸素消費が抑制されるので、下流側には比較的多くの酸素を混在させ酸素不足を招かない。しかも、この下流側では、触媒収納体の収納する単位体積当たりの触媒量が多いことから、酸素不足ではないことと相俟って、触媒による一酸化炭素の酸化反応の進行を阻害しない。このため、触媒による一酸化炭素の酸化反応を、触媒収納体におけるガスの流れに沿ってほぼ一律に進行させることが可能となる。この結果、収納された触媒のガスの流れ方向に亘る温度分布のばらつきを抑制し、触媒をガスの流れ方向に亘って適切な温度下に置くことが可能となる。

【0016】

【実施例】次に、本発明に係る一酸化炭素の除去装置の好適な実施例について、図面に基づき説明する。まず、第1実施例の一酸化炭素の除去装置を適用した燃料電池システムについて簡単に説明する。

【0017】図1に示すように、燃料電池システム10は、メタノールを水蒸気改質し水素リッチの改質ガスを生成する改質器12と、水素ガス並びに酸素ガスを燃料ガスとする燃料電池14と、ガス中の一酸化炭素を酸素存在下で酸化除去する一酸化炭素除去装置（以下、CO除去装置という）16とを備える。

【0018】改質器12は、メタノール改質用触媒（例えば、Cu-Zn系触媒、Cu-Cr系触媒等）を収納した改質反応部18と、この改質反応部18におけるメタノール改質用触媒をその適正温度に加熱するための加熱部20とを備える。そして、改質器12は、改質反応部18に水とメタノールとの供給を受け、改質反応部18のメタノール改質用触媒による下記の2段の化学反応を進行させて水素リッチの改質ガス（H₂：75%）を生成し、水蒸気と共にこの改質ガスを下流に送り出す。



【0020】従って、改質器12から送り出される改質ガスは、水素と二酸化炭素とでその大部分を占める混合ガスであるが、上記反応の中間生成物である一酸化炭素（CO）を約0.1～5%程度含む。そして、このCO含有の改質ガスは、CO除去装置16に送り出される。

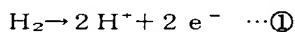
【0021】上記した化学反応は、改質反応部18におけるメタノール改質用触媒が適正温度（例えば、200～300℃）の環境下で進行する。よって、改質器12は、加熱部20に発熱エネルギー源としてメタノールと水素（ガス）の供給を受け、改質器12にてメタノールと水素とをそれぞれ燃焼させその燃焼熱により改質反応部18を加熱する。なお、この水素ガスには、燃料電池14からの余剰の水素ガスが用いられる。

【0022】CO除去装置16は、加熱部20からの改

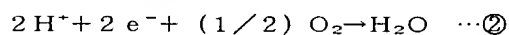
質ガスと空気の供給を受け、改質ガス中のCOを酸化除去して燃料電池14に水素リッチの改質ガスを送り出す。なお、CO除去装置16の詳細な構成とCOの酸化除去については後述する。

【0023】燃料電池14は、水素イオンを選択的に透過する電解質膜（例えば、固体高分子電解質膜）22を、アノード24とカソード26とで挟持して備え、アノードとカソードに供給される燃料ガスの電気化学反応を経て起電力を呈する。つまり、燃料電池14は、アノード24にCO除去装置16を経てCO酸化除去後の改質ガス（水素リッチ）の供給を受け、カソード26に空気の供給を受けると、下記反応式で示される電気化学反応を進行させる。

【0024】アノード（水素極）：



カソード（酸素極）：



【0025】アノード24で式①の反応により生成した水素イオンは、 H^+ （ H_2O ）の水和状態で電解質膜22を透過（拡散）し、膜を透過した水素イオンは、カソード26で式②の反応に供される。この結果として、燃料電池14は、起電力を呈しモータ等の外部負荷にこの起電力を給電する。この場合、図示するように、アノード24からは余剰の改質ガスが改質器12の加熱部20に送り出され、カソード26からは余剰の空気が大気放出される。そして、加熱部20では、アノード24から送り出された改質ガス中の未使用水素（式①に供されなかった水素）をメタノールと共に燃焼させる。

【0026】なお、上記した燃料電池システム10におけるメタノール、水、空気等の供給管路には、適宜な箇所に逆止弁や流体圧送ポンプ等が設けられている。また、各ポンプは、例えば水とメタノールのポンプでは両者のモル比が所定の値となるよう駆動制御されていることは勿論であるが、本発明の要旨とは直接関係しないので、その説明は省略することとする。

【0027】次に、CO除去装置16の詳細な構成について説明する。CO除去装置16は、図2のブロック図に示すように、ガス（改質器12からの改質ガス）の流れ方向に3分割された第1酸化反応器30と第2酸化反応器32と第3酸化反応器34を、改質器12からの改質ガスの流路である改質ガス管路36に直列に備える。そして、改質ガスを各酸化反応器にその上流から順次通過させた後に燃料電池14へ送り出す。また、改質ガス管路36には、それぞれの酸化反応器の上流において管路を通過するガス中のCO濃度を検出するCO濃度センサ31a、31b、31cが設置されている。このため、各CO濃度センサにより、それぞれの酸化反応器に流入するガス中のCO濃度が検出され、その信号は図示しない制御装置に送られる。

【0028】第1酸化反応器30、第2酸化反応器3

2、第3酸化反応器34の各酸化反応器は、酸素存在下でCOの酸化反応（ $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ ）に關与する触媒（例えば、Pt触媒）を担体に担持して収納する。そして、この触媒によりCOを酸化して CO_2 としガス中のCOを除去する。

【0029】このほか、CO除去装置16は、第1酸化反応器30、第2酸化反応器32、第3酸化反応器34に空気を導入するための空気導入管路38を備え、当該管路の分岐管38a、38b、38cをそれぞれの酸化反応器の上流で且つ該当するCO濃度センサの下流に改質ガス管路36に合流させている。また、各分岐管38a、38b、38cには、管路を通過する空気の流量を調整する流量調整器40a、40b、40cが設けられている。この各流量調整器40a、40b、40cは、図示しない制御装置に接続されており、この制御装置からの制御信号により流量を調整する。制御装置はCO濃度センサの検出したCO濃度に応じた流量の制御信号を各流量調整器に出力するので、各流量調整器はCO濃度に応じた流量の空気を該当する酸化反応器に導入する。このため、各酸化反応器における触媒は、COを含有する改質ガスとCO濃度に応じた流量の空気とが混在した状態、即ちCOと酸素とが混在した状態におかれることになる。

【0030】ここで、各酸化反応器に導入される空気量と各酸化反応器上流のCO濃度センサの検出したCO濃度との関係について詳述する。まず、第1酸化反応器30上流のCO濃度センサ31aの検出したCO濃度に応じて、導入すべき空気の総量（導入空気総量）Lを定める。この導入空気総量Lは、検出した濃度のCOを総て酸化して CO_2 とするに不足のない空気量であり、触媒により改質ガス中の水素と反応する酸素量を見越して決定される。なお、この導入空気総量Lは、酸素（空気）を反応器の上流でのみ改質ガスに導入する従来の技術における空気の導入量に相当する。

【0031】そして、各流量調整器40a、40b、40cは、管路の流量を導入空気総量Lの1/3に調整し、該当する各酸化反応器にはL/3ずつの空気が導入される。その後は、第2酸化反応器32、第3酸化反応器34にあっては、このL/3の導入空気量が次のようにして更に調整される。即ち、この両酸化反応器への空気の導入量は、両酸化反応器上流のCO濃度センサ31b、31cの検出したCO濃度に応じて増減補正される。具体的には、第2酸化反応器32には $L/3 \pm \alpha$ の量の空気が、第3酸化反応器34には $L/3 \pm \beta$ の量の空気が、それぞれ導入される。

【0032】従って、第1実施例のCO除去装置16は、第1酸化反応器30、第2酸化反応器32、第3酸化反応器34のそれぞれの酸化反応器において、一酸化炭素と酸素との混在を同時に発現させると共に、CO濃度に応じた量の空気を導入することで酸素不足の事態を

起こさない。このため、CO除去装置16では、それぞれの酸化反応器において、触媒による一酸化炭素の酸化反応を同時に進行させる。よって、酸化反応の進行に伴う発熱量もそれぞれの酸化反応器でほぼ同時に増加するので、それぞれの酸化反応器に収納した触媒の温度分布のばらつきを抑制する。この結果、CO除去装置16によれば、それぞれの酸化反応器の触媒を適切な温度下に置くことができるため、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させることができる。

【0033】また、このCO除去装置16では、第1酸化反応器30、第2酸化反応器32、第3酸化反応器34のそれぞれの酸化反応器の触媒を酸素不足の状態におかないと共に、下流の酸化反応器（第2酸化反応器32および第3酸化反応器34）には、その上流の酸化反応器でCOの一部を酸化除去後のCO混在ガス（改質ガス）を流入させる。このため、改質器12からの改質ガスのCO濃度やガス温度等が変動してもその変動が抑制された状態の改質ガスを第2酸化反応器32および第3酸化反応器34でCO除去処理できるので、燃料電池14へはCO濃度を確実に低下させた水素リッチの改質ガスを送り出す。よって、CO除去装置16によれば、燃料電池14のアノードにおける触媒のCO被毒を確実に防止して電池性能の低下を回避することができる。

【0034】次に、CO除去装置16の奏する上記した効果を具体的な数値をもって説明する。第1酸化反応器30、第2酸化反応器32、第3酸化反応器34の各酸化反応器は、断面積が 2 cm^2 で長さが 5 cm の管状体であり、Pt触媒を担体に担持して収納（触媒担持量： 2 g/リットル ）する。そして、改質器12からは改質ガス管路36を経て改質ガス（ H_2 ： 75% 、 CO_2 ： 24% 、 CO ： 1% ）を 10 リットル/分 の流量で送りだした。

【0035】この条件下で、既述したようにそれぞれの酸化反応器に分岐管38a、38b、38cから空気を導入した。そして、第3酸化反応器34の下流で改質ガス管路36における改質ガスのCO濃度を測定したところ、 10 ppm であった。これに対して、分岐管38aからのみ空気を所定流量（ 0.5 リットル/分 ）で導入した場合、即ち、酸素を反応器の上流でのみ改質ガスに導入する従来の技術の場合には、第3酸化反応器34下流でのCO濃度は 200 ppm であった。このことから、CO除去装置16によれば、従来に比べてCOの除去効率が向上したことが判明した。

【0036】次に、第2実施例のCO除去装置16について説明する。この第2実施例のCO除去装置16は、上記した第1実施例と、酸化反応器の構成と空気導入の構成とが相違する。よって、以下の説明に当たっては、第1実施例と同一の機能を果たす部材についてはその説明を省略することとする。

【0037】第2実施例のCO除去装置16は、図3の概略断面図に示すように、改質ガス管路36の経路途中にただ一つの酸化反応器42を備え、当該反応器には、酸素存在下でCOの酸化反応に関与するPt触媒が担体44に担持して収納されている。よって、改質ガス管路36から流入した改質ガスをPt触媒と接触させつつ燃料電池14に送り出す。

【0038】また、この酸化反応器42には、改質ガス管路36との接続部近傍、即ち改質ガスの入り口側に、空気を導入するための空気導入管路46が接続されている。この空気導入管路46は、酸化反応器42の内部においては、図示するように螺旋状とされており、その末端は閉塞されている。そして、空気導入管路46の螺旋状部分には、即ち空気導入管路46の酸化反応器内部部分には、多数の空気排出孔48が適宜な間隔で管末端までに亘ってあけられている。

【0039】よって、空気導入管路46から空気を導入すると、その導入された空気は、空気導入管路46の螺旋状部分の空気排出孔48から、酸化反応器42内部の隅々にまで排出される。換言すれば、酸化反応器42における改質ガスの流れに沿った複数の箇所（空気排出孔48の穿孔箇所）から、酸化反応器42内に空気が導入されることになる。このため、第2実施例のCO除去装置16は、酸化反応器42における改質ガスの流れに沿った複数の箇所（空気排出孔48の穿孔箇所）で、COを含有する改質ガスと空気とが混在した状態、即ちCOと酸素とが混在した状態を同時に発現させ、酸素不足の事態を起こさない。

【0040】このため、第2実施例のCO除去装置16では、酸化反応器42における改質ガスの流れに沿った複数の箇所で、触媒による一酸化炭素の酸化反応を同時に進行させる。よって、酸化反応の進行に伴う発熱量も酸化反応器42における改質ガスの流れに沿った複数の箇所でほぼ同時に増加するので、酸化反応器42のガス入り口側から出口側に至るまでの触媒の温度分布のばらつきを抑制する。この結果、第2実施例のCO除去装置16によっても、酸化反応器42のガス入り口側から出口側に至るまでの触媒を適切な温度下に置くことができるため、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させることができる。

【0041】次に、触媒を収納するに当たり、その触媒量を規定する実施例について説明する。第3実施例のCO除去装置16は、図4の概略断面図に示すように、改質ガス管路36の経路途中にただ一つの酸化反応器50を備え、その上流には、改質ガス管路36に空気を導入する空気導入管路52を備える。

【0042】酸化反応器50は、酸素存在下でCOの酸化反応に関与するPt触媒をペレット状触媒として次のように収納する。つまり、酸化反応器50のガス入り口側には、外径が約 6 mm のペレット状Pt触媒54aが

所定範囲に亘り層状に収納され、その下流には、外径が約 3 mm のペレット状 Pt 触媒 5 4 b が所定範囲に亘り層状に収納され、その下流、即ち酸化反応器 5 0 のガス出口側には、外径が約 1 mm のペレット状 Pt 触媒 5 4 c が所定範囲に亘り層状に収納されている。よって、改質ガス管路 3 6 から流入した改質ガスを、外径が異なるペレット状 Pt 触媒に順次接触させながら燃料電池 1 4 に送り出す。

【0043】このように酸化反応器 5 0 に 3 層に分かれて収納されている各ペレット状 Pt 触媒はその外径が酸化反応器 5 0 のガス入り口側から小さくなっているの
10
で、各層におけるペレット状 Pt 触媒の表面積は、ガス入り口側から層順に増大する。このため、酸化反応器 5 0 における触媒量は、ガス入り口側からガス出口側にいくほど、即ち酸化反応器 5 0 における改質ガスの流れの上流側から下流側にいくほど漸増することになる。そして、酸化反応器 5 0 の上流側で改質ガス管路 3 6 に空気導入管路 5 2 から空気を導入して改質ガスと空気を混在させ、CO を含有する改質ガスと空気とが混在した状態、即ち CO と酸素とが混在した状態のガスが酸化反応
20
器 5 0 に送り込まれる。

【0044】この酸化反応器 5 0 では、ガス入り口側の触媒量は既述したように少ないので、Pt 触媒による一酸化炭素の酸化反応の急激な進行は抑制されることになり、酸化反応器 5 0 のガス入り口側では酸化反応に伴う発熱と酸素の消費が抑制される。そして、ガス入り口側では酸素消費が抑制されて、その下流側のペレット状 Pt 触媒 5 4 b、ペレット状 Pt 触媒 5 4 c の収納範囲には、比較的多くの酸素が混在したガスが流れ込むので酸素不足を招かない。しかも、この下流側では、収納した
30
触媒の触媒量が多いことから、酸素不足ではないことと相俟って、触媒による一酸化炭素の酸化反応の進行を阻害しない。このため、触媒による一酸化炭素の酸化反応を、酸化反応器 5 0 における改質ガスの流れに沿ってほぼ一律に進行させることができる。よって、酸化反応器 5 0 に収納した各層における触媒の温度分布のばらつきは抑制される。この結果、第 3 実施例の CO 除去装置 1 6 によれば、酸化反応器 5 0 のガス入り口側から出口側に亘る各層の触媒を適切な温度下に置くことができるため、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一
40
酸化炭素の除去効率を向上させることができる。

【0045】また、酸化反応器 5 0 を既存の装置における酸化反応器と交換するという極めて単純な改造で、一酸化炭素の除去効率が向上した CO 除去装置を提供することができる。よって、この第 3 実施例の CO 除去装置 1 6 によれば、既存設備の有効理由を図ることができる。

【0046】次に、第 4 実施例の CO 除去装置 1 6 について説明する。この第 4 実施例の CO 除去装置 1 6 は、触媒の触媒量の調整の仕方について、上記の第 3 実施例
50

とその構成が異なる。即ち、第 4 実施例の CO 除去装置 1 6 は、図 5 の概略断面図に示すように、改質ガス管路 3 6 の経路途中にただ一つ設けられた酸化反応器 5 6 に次のようにして触媒を収納する。

【0047】図示するように、酸化反応器 5 6 は、改質ガスの流れに沿って 4 つの触媒収納セル室 5 6 a ~ 5 6 d に区画・分割されている。そして、改質ガスの入り口側の触媒収納セル室 5 6 a には、酸素存在下で CO の酸化反応に関与する Pt 触媒を担持したメタル担体セルをそのセル数が $31/\text{cm}^2$ となるよう収納されている。その下流の触媒収納セル室 5 6 b には、上記のメタル担体セルをそのセル数が $47/\text{cm}^2$ となるよう収納されている。また、触媒収納セル室 5 6 c にはセル数が $32/\text{cm}^2$ となるよう、触媒収納セル室 5 6 d にはセル数が $78/\text{cm}^2$ となるよう、それぞれメタル担体が収納されている。

【0048】従って、この第 4 実施例の 1 6 にあっても、上記した第 3 実施例と同様に、各触媒収納セル室における Pt 触媒の表面積は、ガス入り口側からセル室の順に増大する。このため、酸化反応器 5 6 における触媒量は、酸化反応器 5 6 における改質ガスの流れの上流側から下流側にいくほど漸増することになる。この結果、この第 4 実施例の 1 6 によっても、第 3 実施例と同様に、酸化反応器 5 6 のガス入り口側から出口側に亘る触媒を適切な温度下に置くことを通して、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させることができる。

【0049】以上本発明の一実施例について説明したが、本発明はこの様な実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

【0050】例えば、第 1 実施例の CO 除去装置 1 6 では、第 1 酸化反応器 3 0、第 2 酸化反応器 3 2、第 3 酸化反応器 3 4 のそれぞれに空気を導入するに当たり、CO 濃度に応じた流量の空気を導入し、更に第 2 酸化反応器 3 2、第 3 酸化反応器 3 4 については、その上流の CO 濃度で流量を補正するように構成したが、これに限るわけではない。つまり、第 1 ~ 第 3 のそれぞれの酸化反応器に同一流量の空気を導入するだけの構成としてもよい。このように構成しても、各酸化反応器において酸素不足の事態を起こさないで、触媒のガスの流れ方向に亘る温度分布の一律化を通して CO の酸化反応の効率を高め、CO の除去効率を向上させることができる。また、流量制御が不要なため構成の簡略化を図ることができる。

【0051】また、第 1 実施例の CO 除去装置 1 6 において、CO 濃度センサを第 1 酸化反応器 3 0 上流の一個にすることもできる。この場合でも、第 1 酸化反応器 3 0 や第 2 酸化反応器 3 2 の下流での CO 濃度を、元の改質ガス中の CO 濃度、各酸化反応器への導入空気量、第

1 酸化反応器 3 0 や第 2 酸化反応器 3 2 における CO 除去量 (予測値) 等から算出し、その算出 CO 濃度に応じた流量の空気を第 2 酸化反応器 3 2 と第 3 酸化反応器 3 4 に導入できる。よって、このように構成した場合には、CO 濃度センサの設置個数の低減を通して、構成の簡略化や部品点数の低減、延いてはコスト低減を図ることができる。

【0052】更に、第 1 実施例の CO 除去装置 1 6 では、三つの酸化反応器を用いたが、第 1 酸化反応器 3 0 と第 2 酸化反応器 3 2 を備えた簡略な構成とすることもできることは勿論である。

【0053】第 2 実施例の CO 除去装置 1 6 において、空気導入管路 4 6 の螺旋状部分に空気排出孔 4 8 をあけるに際して、酸化反応器 4 2 のガス入り口側と出口側とでその穿孔密度を異なるよう構成してもよい。例えば、空気排出孔 4 8 の穿孔密度が酸化反応器 4 2 のガス入り口側から徐々に高くなるよう、具体的には、ガス入り口側から空気排出孔 4 8 の穿孔個数が徐々に増加するよう構成することもできる。更に、空気導入管路 4 6 の酸化反応器 4 2 内部部分を、螺旋状ではなく、網目状、ツリ

一状等の形状とすることもできる。

【0054】第 3 実施例の CO 除去装置 1 6 において、触媒量を改質ガスの流れの上流側から下流側にいくほど漸増するに当たり、触媒としてペレット状触媒を採用しその外径を変えることとした。しかし、ペレット状触媒に替えてモノリス状触媒としてその大きさを変えたり、触媒を担持する担体の大きさを変えることで、触媒量を改質ガスの流れの上流側から下流側にいくほど漸増するよう構成することもできる。或いは、同一形状の担体であつても、触媒の担持量が異なる担体を用いて、酸化反応器 5 0 に収納する触媒の触媒量を改質ガスの流れの上流側から下流側にいくほど漸増するよう構成することもできる。

【0055】更に、第 3、第 4 の CO 除去装置 1 6 では、触媒量を多段階に変えるよう構成したが、酸化反応器のガス入り口側では触媒量を少なく出口側では大きくするよう 2 段の触媒量の有する構成とすることもできる。

【0056】また、上記の各実施例は、CO 除去装置 1 6 を燃料電池システム 1 0 に適用した場合について説明したが、ガス中の一酸化炭素の酸化除去を必要とするものであれば、如何なる装置にも適用できることは勿論である。

【0057】

【発明の効果】以上詳述したように請求項 1 および請求項 2 記載の一酸化炭素の除去装置では、触媒のガスの流

れ方向に亘る温度分布のばらつきを抑制して触媒をガスの流れ方向に亘って適切な温度下に置くことができる。よって、請求項 1 および請求項 2 記載の一酸化炭素の除去装置によれば、触媒による一酸化炭素の酸化反応の効率を高めて一酸化炭素の除去効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】燃料電池システム 1 0 の概略構成を示すブロック図。

【図 2】第 1 実施例の CO 除去装置 1 6 の概略構成を示すブロック図。

【図 3】第 2 実施例の CO 除去装置 1 6 の概略構成を示す断面図。

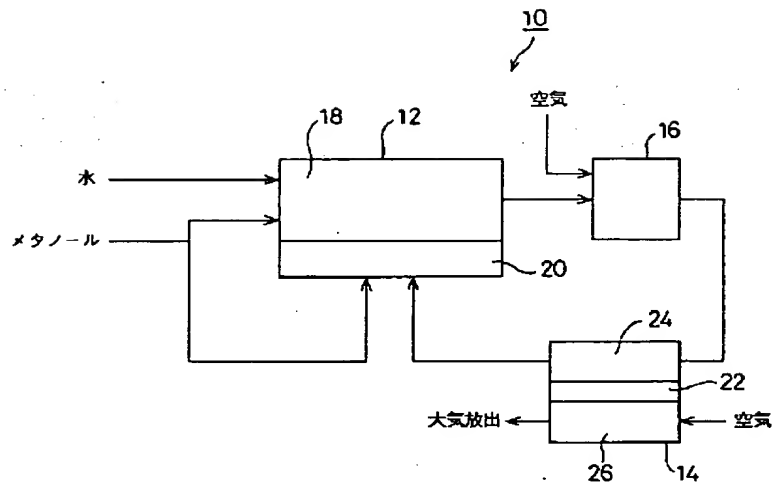
【図 4】第 3 実施例の CO 除去装置 1 6 の概略構成を示す断面図。

【図 5】第 4 実施例の CO 除去装置 1 6 の概略構成を示す断面図。

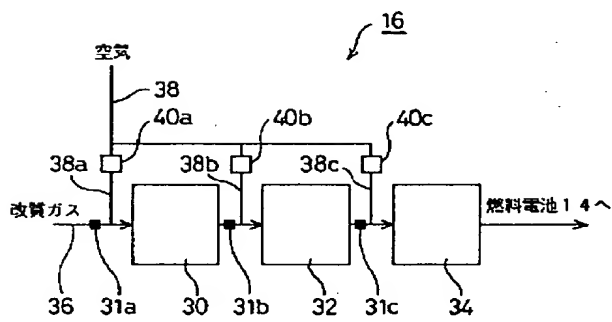
【符号の説明】

1 0 … 燃料電池システム
1 2 … 改質器
1 4 … 燃料電池
1 6 … CO 除去装置
1 8 … 改質反応部
2 0 … 加熱部
2 2 … 電解質膜
2 4 … アノード
2 6 … カソード
3 0 … 第 1 酸化反応器
3 1 a, 3 1 b, 3 1 c … CO 濃度センサ
3 2 … 第 2 酸化反応器
3 4 … 第 3 酸化反応器
3 6 … 改質ガス管路
3 8 … 空気導入管路
3 8 a, 3 8 b, 3 8 c … 分岐管
4 0 a, 4 0 b, 4 0 c … 流量調整器
4 2 … 酸化反応器
4 4 … 担体
4 6 … 空気導入管路
4 8 … 空気排出孔
5 0 … 酸化反応器
5 2 … 空気導入管路
5 4 a … ペレット状 Pt 触媒
5 4 b … ペレット状 Pt 触媒
5 4 c … ペレット状 Pt 触媒
5 6 … 酸化反応器
5 6 a ~ 5 6 d … 触媒収納セル室

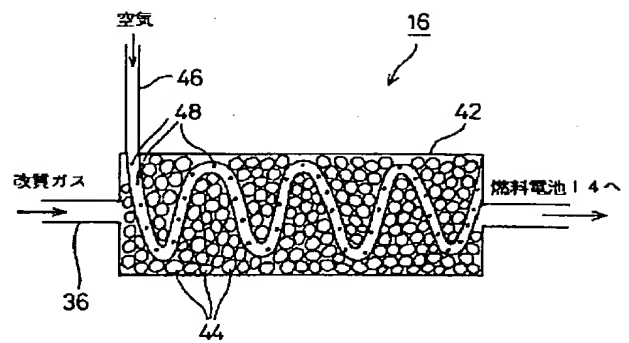
【図 1】



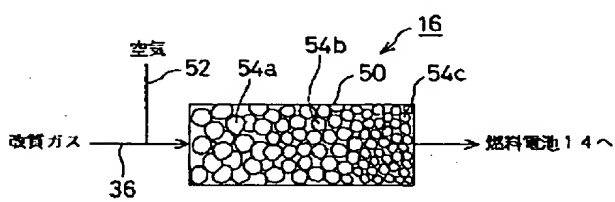
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

